

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 昭60-107655

⑫ Int.Cl.
G 03 G 9/08

識別記号
厅内整理番号
7265-2H※

⑬ 公開 昭和60年(1985)6月13日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 8 頁)

⑭ 発明の名称 電子写真用トナー

⑮ 特願 昭58-215083

⑯ 出願 昭58(1983)11月17日

⑰ 発明者 鈴木 信夫 東京都北区神谷三丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社
中央研究所東京分室内
⑰ 発明者 倉橋 丈夫 東京都北区神谷三丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社
中央研究所東京分室内
⑰ 発明者 本橋 克一 東京都北区神谷三丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社
中央研究所東京分室内
⑰ 発明者 杉山 源平 東京都北区神谷三丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社
中央研究所東京分室内
⑰ 出願人 保土谷化学工業株式会社 東京都港区虎ノ門1丁目4番2号

最終頁に続く

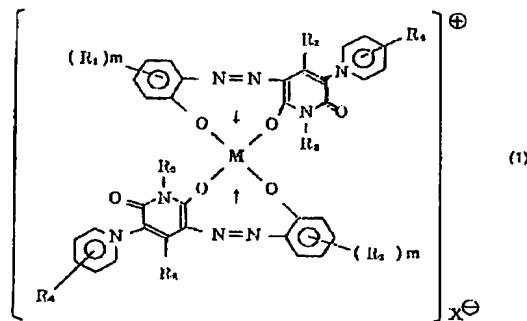
明細書

1. 発明の名称

電子写真用トナー

2. 特許請求の範囲

下記一般式(1)



(式中、R₁ は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数2～5のアルコキシカルボニル基、アシルアミノ基、アミノカルボニル基、アミノスルホニル基、炭素数2～5のアルキルアミノカルボニル基、炭素数

1～3のアルキルスルホニル基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子を表わし、R₂ は1、2、3または4であり、R₃ が2以上の場合、R₂ は互いに相違した置換基であることもでき、R₂ は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、メチル基、エチル基、プロピル基を表わし、R₃ は、水素原子、炭素数1～1日のアルキル基、置換されていてもよいフェニル基を表わし、R₄ は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、ハロゲン原子を表わし、Mはクロム原子、或いはコバルト原子を表わし、X⁻ は、アニオンを表わす。)で表わされる2：1型金属錯塩化合物を荷電制御剤および着色剤として含有することを特徴とする電子写真用トナー。

3. 発明の詳細な説明

本発明は電子写真用現像粉に関するものである。電子写真是、光導電性物質などにより構成された光導電体上に静電潜像を構成し、これを粉末現像剤で現像し顕像化、さらに熱あるいは溶剤で定着する方法が一般的である。

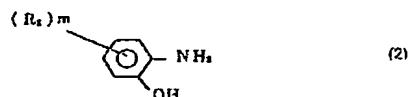
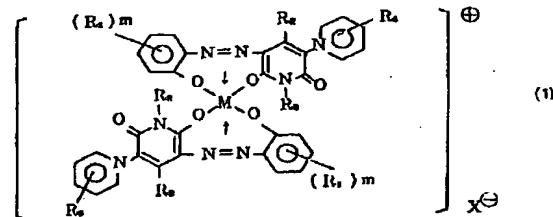
特開昭60-107655(2)

現像粉を正に荷電するため、それに混合する染料は着色とともに荷電抑制剤としての静電特性が重要な役割を果している。

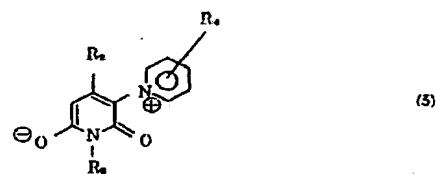
正の荷電抑制剤としては、ニクロシン等の堿基性染料が使用されてきたが、従来用いられてきたニクロシン等の染料は、製造ロット間の荷電特性にバラツキが大きいこと、およびトナー化した場合、トナーの繰返しの連続複写に対する耐久性が良好でないことなどの欠点を有している。

本発明者等は、以上の問題点を解決すべく研究を重ねた結果、正の荷電抑制剤を有し、樹脂との相容性も良好な荷電抑制剤を見出し、優れたトナーを発明するに至った。

すなわち、本発明は下記一般式(1)



(式中、R₄は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数2～5のアルコキシカルボニル基、アシルアミノ基、アミノカルボニル基、アミノスルホニル基、炭素数2～5のアルキルアミノカルボニル基、炭素数1～3のアルキルスルホニル基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子を表わし、mは、1、2、3または4であり、mが2以上の組合、R₄は互いに相反した置換基であるとともにでき、R₄は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、メチル基、エチル基、プロピル基を表わし、R₄は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、置換されていてもよいフェニル基を表わし、R₄は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、ハロゲン原子を表わし、Mは、クロム原子、或いはコバルト原子を表わし、X⁻は、アニオンを表わす。)で表わされるジアゾ成分を常法によりジアゾ化し、このジアゾ化合物を下記一般式(3)



(式中、R₄、R₄、R₄は前に定義した通りである。)で表わされるカップリング成分と常法に従いカップリングすることにより、下記一般式(4)

このよう電子写真の現像剤としてトナーと呼ばれる樹脂と着色剤とからなる微粒子粉末と、キャリヤーと呼ばれる微小なガラス玉または鉄粉との混合物が使用される。

本発明はこのトナーと呼ばれる現像粉に関するものである。

光導電体層は正または負に荷電することができるので、オリジナルの下で露光により正または負の静電潜像が得られる。そこで負の静電潜像上に正に荷電した現像粉で現像するとオリジナルと一致したポジーポジ像が生ずる。しかし正の静電潜像上に負に荷電した現像粉で現像を行なうと黒白のトーンが逆になってオリジナルの陰画すなわちポジーネガ像が得られる。このように電子写真用の現像粉としては正に荷電した現像粉と負に荷電した現像粉の二種類がある。

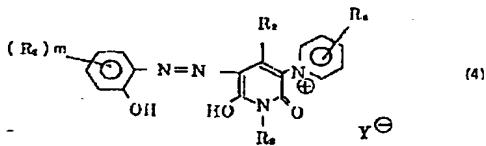
本発明はこのうち正に荷電する現像粉に関するものである。

一般に現像粉は合成樹脂に染料、顔料などの着色剤を混合した微粒子粉末である。

(式中、R₄は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数2～5のアルコキシカルボニル基、アシルアミノ基、アミノカルボニル基、アミノスルホニル基、炭素数2～5のアルキルアミノカルボニル基、炭素数1～3のアルキルスルホニル基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子を表わし、mは、1、2、3または4であり、mが2以上の組合、R₄は互いに相反した置換基であるとともにでき、R₄は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、メチル基、エチル基、プロピル基を表わし、R₄は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、置換されていてもよいフェニル基を表わし、R₄は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、ハロゲン原子を表わし、Mは、クロム原子、或いはコバルト原子を表わし、X⁻は、アニオンを表わす。)で表わされる2：1型金属錯塩化合物を荷電抑制剤および着色剤として含有する電子写真用トナーである。

本発明のトナーに使用される一般式(1)の2：1型金属錯塩化合物は、一般式(2)

特開昭60-107655(3)



(式中、R₁、R₂、R₃、R₄、mは前に定義した通りであり、Y⁻は、アニオンを表わす。)で表わされるモノアゾ化合物を合成し、次にこのモノアゾ化合物を水、或いは有機溶媒中、常法により、クロム化付与剤、或いはコバルト化付与剤で処理して得ることができる。

この様にして得られる本発明に係る錯塩化合物は、正の帯電性を有し、樹脂(例えば、ポリスチレン、ポリビニルトルエンなどのステレン及びその置換体の単量体、ステレンー酢酸ステレン共重合体、ステレンーアクリル酸エステル系の共重合体、ステレンーエタノール酸エステル系の共重合体、ステレンーアクリロニトリル共重合体、ポリ塩化ビニル系、ポリエチレン、シリコーン樹脂、ポリエチル、ポリウレタン、ポリアミド、エボ

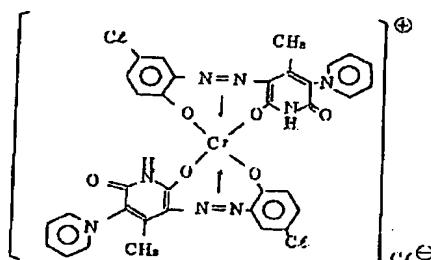
キシ樹脂、変性ロジン、フェノール樹脂など。)に混練りにより分散させ、さらに微粉砕した粉体も正の帯電性を示す。さらに木綿粉は、先に挙げた樹脂との相容性も良好で、樹脂中に均一に微分散化することができる。一方、この錯塩化合物は、水への溶解度が極めて小さく、その為環境の湿度の影響を受けることなく、安定した正荷電性を保持することができた。

本発明の現像粉は、式(1)の錯塩化合物を合成樹脂に対し重量比で1～50%の範囲で溶融混合し、固化した後ポールミルその他の粉碎機で粉碎するか、または合成樹脂モノマーに混合開始剤を加え、これに式(1)の錯塩化合物をモノマーに対して重量比で1～50%の範囲で加え、混合物を水中に懸滴しながら重合することにより製造することができる。この錯塩化合物以外に他の着色剤あるいはカーボンブラックなどを加えても差支えない。このようにして製造された現像粉は、キャリアとの摩擦により静電気の現象に遭した帶電性を有し、現像の繰返しにおいても帶電量は一定に保持され

ており、帯電分布も均一でしかも一定に保持される。従ってこの現像粉を用いて現像された画像は、均一で一定の濃度を有しており、従来の正の現像粉に比較して非常に鮮明なものである。

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。実施例中、部は重量部を表わす。

実施例 1



で表わされる金属錯塩化合物2部にステレンー-
-ブチルメタアクリレート共重合物100部とカ
ーポンブラック10部とを加えよく混合後、加熱
融解しながら混練りして、冷却後ミキサーで粗粉

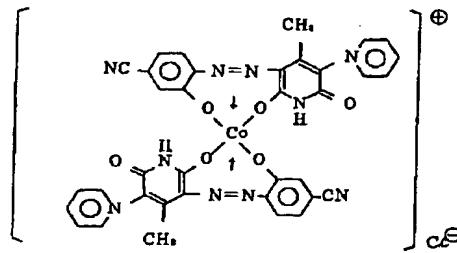
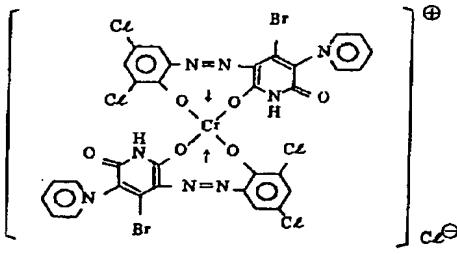
粉、次いで高速遠心式粉碎機で微粉砕し、正に帯電する極細なトナーを得た。脱化亜鉛感光体を使用した市販の複写機に上記のトナーを重量比5：100で直徑100～150 μmの銀粉と混合して用いたところ、かぶりのない鮮明な画像を得られた。なおトナーの帯電性は、プローラ法で測定したところ平均して126 nC/gであり、また帯電分布も12.3～18.0 nC/gではほぼ均一であった。

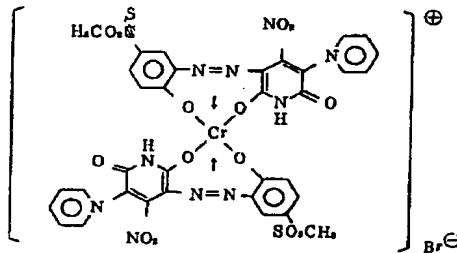
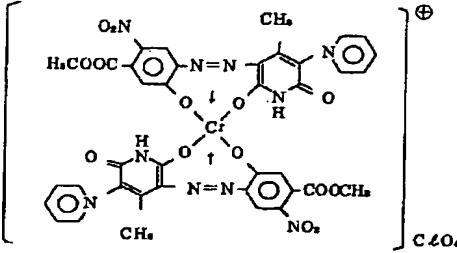
実施例 2～19

実施例1に準じ、金属錯塩化合物を含有させたトナーを次表に示す組成で得た。これらのトナーの帯電性についてもあわせて表中にまとめた。

実施例	現像剤の組成		導電特性 ($\mu\text{m}/\text{g}$)
	金屬錯塩化合物 (構造 : 使用量)	他の成分	
2	<p>: 0.4部</p>	<p>ステレン-エチルヘキシルメタアクリレート共重合物 : 40部 カーボンブラック : 2部 鉄粉キャリヤー : 400部</p>	22.5
3	<p>: 0.5部</p>	<p>ステレン-メチルメタアクリレート共重合物 : 30部 シリコンワックス : 2部 カーボンブラック : 2部 シリローン樹脂コーティング鉄粉キャリヤー : 400部</p>	16.3

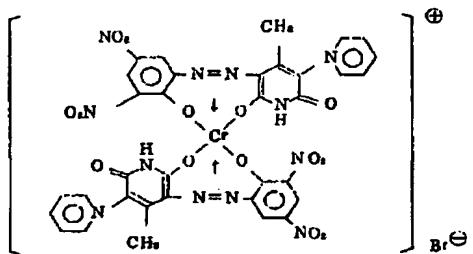
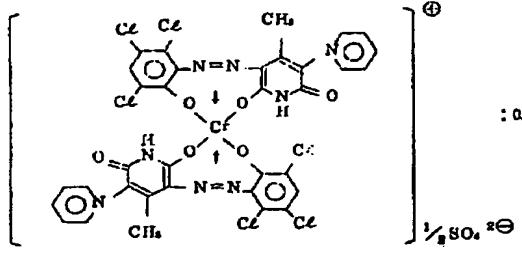
実施例	現像剤の組成		導電特性 ($\mu\text{C/g}$)
	金屬錯塩化合物 (構造 : 使用量)	他の成分	
4	<p>: 1部</p>	<p>ステレン-エチルヘキシルメタアクリレート共重合物 : 50部 カーボンブラック : 3部 鉄粉キャリヤー : 1000部</p>	14.2
5	<p>: 0.5部</p>	<p>ポリエステル樹脂 カーボンブラック : 5部 鉄粉キャリヤー : 1000部</p>	19.6

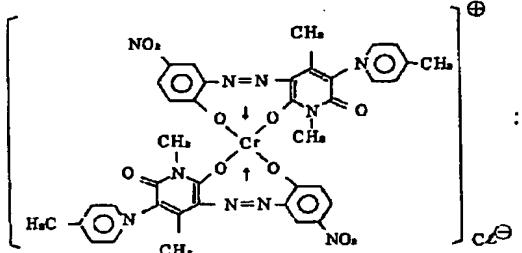
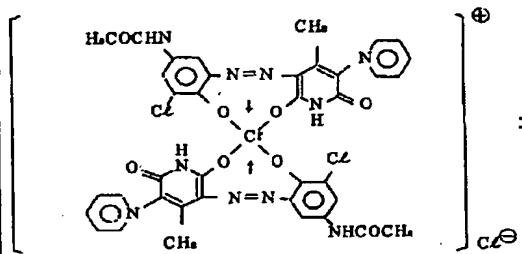
実験例	現像剤の組成		導電特性 ($\mu\text{C/g}$)
	金属錯塩化合物 (構造) : 使用量	他の成分	
6	 $\left[\text{Co}(\text{phenylazide})(\text{2-methyl-4-pyridylpyrazole})_2 \right]^+$ Cl^-	ステレンーアクリル酸共重合物 : 100部 ロジン変性マレイン酸樹脂 : 10部 カーボンブラック : 10部 鉄粉キャリヤー : 4,000部	15.2
7	 $\left[\text{Cr}(\text{2-bromo-4-pyridylpyrazole})_2(\text{2,6-dichlorophenylazide}) \right]^+$ Cl^-	ステレンープチルメタアクリレート共重合物 : 30部 ポリビニルブチラール樹脂 : 5部 カーボンブラック : 2部 ガラスビーズキャリヤー : 1,000部	20.3

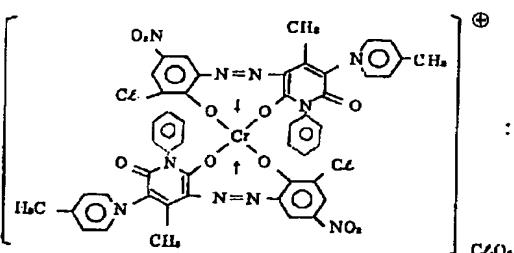
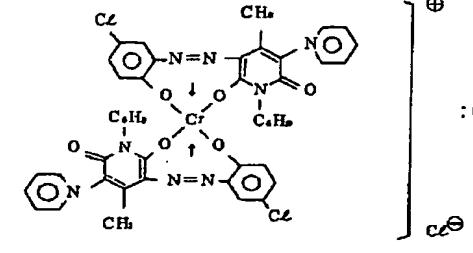
実験例	現像剤の組成		導電特性 ($\mu\text{C/g}$)
	金属錯塩化合物 (構造) : 使用量	他の成分	
8	 $\left[\text{Cr}(\text{4-sulfophenylazide})(\text{2-methyl-4-pyridylpyrazole}) \right]^+$ Br^-	ポリビニルブチラール樹脂 : 50部 カーボンブラック : 3部 鉄粉キャリヤー : 1,000部	17.2
9	 $\left[\text{Cr}(\text{4-nitrophenylazide})(\text{2-methyl-4-pyridylpyrazole}) \right]^+$ ClO_4^-	ステレンープチルメタアクリレート共重合物 : 50部 鉄粉キャリヤー : 900部	12.4

実施例	現像剤の組成		導電特性 ($\mu\text{C/g}$)
	金属錯塩化合物 (構造 : 使用量)	他の成分	
10	$\left[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{BPA})_2 \right]^{+} \text{ClO}_4^{-}$	ピスフェノール型エポキシ樹脂 : 50部 シリコンワックス : 1部 カーボンブラック : 2部 鉄粉キャリヤー : 600部	18.3
11	$\left[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{BPA-CH}_3)_2 \right]^{+} \text{NO}_3^{-}$	ステレン樹脂 : 30部 カーボンブラック : 5部 鉄粉キャリヤー : 600部	15.4

実施例	現像剤の組成		導電特性 ($\mu\text{C/g}$)
	金属錯塩化合物 (構造 : 使用量)	他の成分	
12	$\left[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{BPA-CH}_3)_2 \right]^{+} \text{ClO}_4^{-}$	フェノール樹脂 : 15部 ポリエチレン樹脂 : 8部 カーボンブラック : 2部 鉄粉キャリヤー : 700部	18.3
13	$\left[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{BPA-CH}_3)_2 \right]^{+} \text{ClO}_4^{-}$	ポリエチレンワックス : 50部 エチレン-酢酸ビニル共重合物 : 40部 マグネタイト : 20部	16.4

実験例	現像剤の組成		導電特性 ($\mu\text{C}/\text{g}$)	
	金属錯塩化合物 (構造)	：使用量		
14		: 0.5 部	<p>ステレンーブチルメタアクリレート共重合物 : 20 部 カーボンブラック : 1 部 鉄粉キャリヤー : 600 部</p>	16.6
15		: 0.5 部	<p>マレイン酸樹脂 : 50 部 カーボンブラック : 5 部 鉄粉キャリヤー : 1000 部</p>	21.6

実験例	現像剤の組成		導電特性 ($\mu\text{C}/\text{g}$)	
	金属錯塩化合物 (構造)	：使用量		
16		: 1 部	<p>ステレンーエチルメタアクリレート共重合物 : 20 部 カーボンブラック : 2 部 鉄粉キャリヤー : 500 部</p>	16.8
17		: 0.2 部	<p>ステレンーブチルメタアクリレート共重合物 : 20 部 カーボンブラック : 2 部 鉄粉キャリヤー : 600 部</p>	18.5

実施例	現 像 剤 の 組 成		帶電特性 ($\mu\text{C}/\text{g}$)
	金 属 鋼 塗 化 合 物 (構造 : 使用量)	仙 の 成 分	
18	 : 0.5部	ステレン-エチルメタアクリレート共重合物 : 20部 カーボンブラック : 1部 鉄粉キャリヤー : 600部	19.8
19	 : 0.5部	ステレン-ブチルメタアクリレート共重合物 : 30部 カーボンブラック : 2部 鉄粉キャリヤー : 500部	18.8

第1頁の続き

⑥Int.Cl.⁴

// C 07 D 213/76
 213/84
 C 09 B 45/14

識別記号

府内整理番号

7138-4C
 7138-4C
 7433-4H

⑦発明者 酒井 隆行 東京都北区神谷三丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社
 中央研究所東京分室内